Die Passivität des Chroms

nach der

Faradayschen Theorie.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Königlichen Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 15. Juli 1903 von

August Bernoulli.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG,
Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.
1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0104

Die Anregung zu einem eingehenderen Studium der Passivitätsfrage und damit auch zu der vorliegenden Arbeit, welche während der letzten Semester im physikalischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München ausgeführt wurde, verdanke ich Herrn Geheimrat W. C. Röntgen. Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, ihm hiefür meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Im Laufe der Untersuchung ergab sich die Notwendigkeit, eine Anzahl von rein chemischen Versuchen zur Ergänzung der auf physikalischem Wege gewonnenen Resultate durchzuführen.

Hierzu war mir auf gütige Veranlassung von Herrn Geheimrat von Baeyer der Vorstand der anorganisch-chemischen Abteilung des Laboratoriums der kgl. bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herr Professor K. A. Hofmann, behilflich. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch diesen Herren für ihr Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch meinem früheren Lehrer, Herrn Professor F. Fichter in Basel, dessen Ratschläge mich bei der experimentellen Untersuchung elektrochemischer Fragen wesentlich gefördert haben, bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhalt.

		Seite
I.	Über einige neue Methoden zum Aktivieren und Passivieren des Chroms	5
II.	Die optischen Konstanten des Chroms in ihren Beziehungen zur elektromotorischen Permutation . .	16
III.	Versuch einer Kritik der Hittorfschen Passivitätstheorie auf Grund chemischer Untersuchungen . .	26
VI.	Hittorfs „Experimentum crucis“	40
V.	Die Passivität des Chroms nach der Faradayschen Theorie	47
VI.	Theorie der Passivierung durch Salpetersäure . . .	55
VII.	Resultate der vorliegenden Arbeit	59

I. Über einige neue Methoden zum Aktivieren und Passivieren des Chroms.

§ 1.

Es dürfte wohl allgemein bekannt sein, dass die elektrische Spannungsreihe nicht, wie ihr Entdecker Volta angenommen hat, eine durchaus unabänderliche, ein für allemal gegebene Norm darstellt, vielmehr wurde im Laufe des verflossenen Jahrhunderts wiederholt darauf hingewiesen, dass einzelnen Metallen bald dieser bald jener Platz zuzuweisen sei, je nach der chemischen oder mechanischen Behandlung, der die zu verwendende Elektrode bei ihrer Herstellung ausgesetzt war. Man pflegt nach dem Vorgang von Schönbein,[1]) dem wir in erster Linie eine genaue Kenntnis dieser eigenartigen Erscheinung verdanken, solche Metalle, denen mehr als ein Platz in der Spannungsreihe zukommt, als „passivierbare" zu bezeichnen. Die Sache erklärt sich historisch so: Schönbein fand zwar unabhängig, doch nicht als erster, dass ein durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure unlöslich gewordenes Eisen sich auch in anderen Säuren nicht mehr löste, und gleichzeitig in der Spannungsreihe einen bei weitem elektronegativeren Platz beanspruchte als vorher. Nach der chemischen Begleiterscheinung, der Unlöslichkeit, nannte Schönbein sein elektromotorisch anormales Eisen ein passives Eisen; die ganze Erscheinung bezeichnete er als Passivität. Eine historische Entwicklung der Theorie dieses und der anderen

[1]) Poggendorfs Annalen Bd. XXXVII.

damit zusammenhängenden Phänomene vermag ich hier nicht zu geben; eine solche findet sich u. a. in Wiedemanns Elektrizitätslehre;[1]) dieselbe kürzer bei Wüllner: Lehrbuch der Experimentalphysik;[2]) eine bis auf die neuesten Publikationen fortgesetzte verdanken wir A. Finkelstein.[3])

Schönbein[4]) suchte dies anormale Verhalten durch die Annahme zu erklären: das passive Eisen sei eine zweite allotrope Modifikation dieses Metalls; Faraday[5]) dagegen sah in einer äusserst dünnen, dem Auge nicht sichtbaren Oxydhaut die Ursache der Passivität. Er schloss so, weil 1. alle damals bekannten Passivierungsmethoden sich als Oxydationsprozesse deuten liessen;[6]) 2. weil ein mit Eisenoxyduloxyd bedecktes Eisen in Säuren unlöslich ist; 3. weil passives Eisen durch blosses Abschmirgeln aktiv wird. Die sämtlichen späteren Bearbeiter dieses Gebiets, vor allem Beetz,[7]) schlossen sich Faradays Anschauungen an. Um so mehr musste es überraschen, dass ein Forscher von solchem Ruf wie Hittorf[8]) in drei in den Jahren 1898, 1899 und 1900 erschienenen Ar-

---

[1]) Wiedemann: Elektrizitätslehre Bd. II, S. 812 u. ff. (2. Aufl.)

[2]) Wüllner: Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Auflage Bd. III. 1897.

[3]) Finkelstein: Dissertation Göttingen 1901 u. Phys. Chem. Zeitschrift Bd. XXXIX.

[4]) Poggendorffs Annalen Bd. XXXVII.

[5]) Philosophical Magazine Vol. IX u. X 1837 und Briefwechsel zw. Schönbein und Faraday. (Herausgegeben v. Kahlbaum und Derbyshire). Faraday: Experimental Researches II, S. 244.

[6]) Vergl. hierüber Beetz in Poggendorffs Annalen Band LXVII.

[7]) Beetz in Poggendorffs Annalen Bd. LXVII.

[8]) Phys.-Chem. Zeitschrift. Bd. XXV, S. 729, Bd. XXX, S. 481 u. Bd. XXXIV, S. 385.

beiten als entschiedener Gegner der längst nicht mehr angefochtenen Faradayschen Anschauung auftrat.

Hittorf studierte hauptsächlich die von ihm entdeckte Passivität des Chroms. Er kommt zu seiner Auffassung hauptsächlich durch das weiter unten genauer zu erörternde Verhalten des Chroms als Anode in Alkalichlorid. Chrom wird nämlich nach ihm bei Zimmer-Temperatur als Anode in Alkalichlorid passiv (wie in allen anderen Elektrolyten), bei Siedetemperatur in demselben Alkalichlorid dagegen aktiv (nicht aber in anderen Elektrolyten). In beiden Fällen geht das Chrom, dem Faradayschen Gesetze folgend, in einer der Stromstärke und dem Atomgewicht des Chroms proportionalen Menge in Lösung; merkwürdigerweise aber in siedender Lösung und unter gleichzeitigem Aktivwerden genau dreimal so schnell als bei Zimmertemperatur. Hittorf stellt deshalb die Hypothese auf, aktives Chrom sei auch in freiem Zustand zweiwertig, passives dagegen sechswertig. Weiter entdeckt Hittorf zum erstenmal einen Fall von Passivwerden, der sich nach ihm nicht als Oxydationsprozess interpretieren lässt. Seine Theorie zerfällt in zwei Teile:

α) Der passive Zustand der Metalle, speziell des Chroms, ist bedingt durch eine aufgelagerte Deckschicht einer edleren Modifikation des Chroms, die sich in Säuren sehr viel schwerer löst als das gewöhnliche (aktive) Chrom.

β) Aktives Chrom ist schon in freiem Zustand zweiwertig, passives dagegen sechswertig.

Von diesen beiden Postulaten wäre das erste sehr wohl aufrecht zu erhalten, auch wenn das zweite gestützt auf weitere Experimentaluntersuchungen müsste fallen gelassen werden.

Im Jahre 1900 hat dann Michéli[1]) auf Grund optischer Untersuchungen festgestellt, dass die optischen Konstanten des aktiven und des mit Salpetersäure passivierten Chroms innerhalb seiner Fehlergrenze dieselben seien; er glaubt damit endgültig zu Gunsten der Schönbeinschen Theorie entschieden zu haben.

Die letzte in dieses Gebiet einschlagende Arbeit verdanken wir A. Finkelstein.[2]) Auf Grund einer ausgedehnten Experimentaluntersuchung weist er nach, dass das passive Eisen sich „wie eine Sauerstoffelektrode verhält, also nicht von einer schlechtleitenden Schicht bedeckt sein kann". Daran schliesst sich eine mit der Hittorfschen Auffassung verwandte Hypothese; nach Finkelstein ist gewöhnliches Eisen eine Legierung aus zweiwertigem und dreiwertigem Eisen; die Passivität des Eisens kommt dadurch zustande, dass sich das Eisen mit einer Schicht von reinem dreiwertigen Eisen überzieht, dem die Eigenschaften eines Edelmetalles zukommen sollen. Auch Finkelstein stellt sich auf den Standpunkt, dass die Faradaysche Theorie nunmehr endgültig widerlegt sei.

§ 2.

Aus alle dem angeführten und noch mehr bei einem eingehenden Studium des reichen in den einzelnen Arbeiten zerstreut niedergelegten Materials erschien es mir wünschenswert, manches nachzuprüfen, um womöglich manches bisher scheinbar sich Widersprechende unter die von Hittorf angeführten Gesichtspunkte unterzuordnen. Auch eine Vermehrung der bis dahin bekannten Passivierungs- und Aktivierungs-Methoden und die Unter-

[1]) Archives des sciences physiques et naturelles. Tome X, p. 122. Genève 1900.

[2]) Finkelstein: Dissertation, Göttingen 1901, und Phys.-Chem. Zeitschrift Bd. XXXIX.

ordnung aller unter allgemeine energetische oder auch rein chemische Gesichtspunkte schien mir nicht ohne Interesse zu sein.

Hittorf vertritt die Ansicht, dass dem aktiven Chrom ein grösserer Energieinhalt zukomme, als dem passiven, und doch führt er selbst aus, dass auch zum passivieren ein bestimmter Energieaufwand nötig, d. h. der zum „anodisieren" (passivieren als Anode) verwandte Strom darf weder zu kleine Dichte noch zu kleine Spannung haben. Wie ich mir erlaube das Wort anodisieren einzuführen, möchte ich gleich noch einige weitere Vorschläge zur Nomenklatur anschliessen: „Kathodisieren" soll in folgendem stets heissen, aktiv machen durch Verwendung als Kathode. Fernerhin ist es umständlich, immer von passivem Zustand, aktivem Zuztand, aktivieren, passivieren usw. reden zu müssen. Ich möchte daher in folgendem jede Art von Verschiebung oder Vertauschung in der Spannungsreihe, gleich viel, ob die Ursache in einer chemischen, elektrischen oder mechanischen Einwirkung auf die Elektrode besteht, und vor allem unabhängig vom Vorzeichen der Verschiebung, wo dies nicht von prinzipieller Bedeutung ist, als eine elektromotorische Permutation bezeichnen. Der Ausdruck lässt sich begrifflich wohl rechtfertigen, da die mathematische Operation des Permutierens von n Elementen mit der gegenseitigen Vertauschung der Leiter erster Klasse in der elektromotorischen Spannungsreihe formal identisch ist.

Um diese eben definierte elektromotorische Permutation hervorzurufen, ist nach Hittorf, wie schon erwähnt, ein Energieaufwand nötig. Ich versuchte daher lediglich durch Zuführen von Wärme bei höherer Temperatur und unter tunlichster Ausschliessung chemischer Einwirkung eine elektromotorische Permutation zu bewirken.

Das nächstliegende war, das zu prüfende Chromstück längere Zeit in möglichst indifferenten Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten zu kochen. Ich wählte dazu zunächst das Benzol und seine Homologen, weiter Naphthalin und Anthracen.

Dabei gelangte ich zu den merkwürdigen Resultaten, dass:

1. Beim Kochen in den genannten Kohlenwasserstoffen das Chrom aktiv wird, und
2. dass bei gleichlanger (aber kurzer) Einwirkung die Grösse der elektromotorischen Permutation durchweg mit der Oxydierbarkeit der aktivierenden Substanz wächst.

Um ein genaues Mass für die zu untersuchende elektromotorische Permutation zu gewinnen, wurde das Chromstück mit dem einen Quadrantenpaar eines Hallwachs-Elektrometers verbunden. Die Messzelle enthielt ausser der Chromelektrode eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumnitrat, welche durch einen Platindraht als zweite Elektrode mit der Erde leitend verbunden war.

Folgende Tabelle mag die aktivierende Wirkung der genannten Kohlenwasserstoffe bei einer Einwirkungszeit von zehn Minuten veranschaulichen. Das Elektrometer, dessen Nadel mit 200 Volt geladen war, gab einen Ausschlag von 66,6 Sc. T. für ein Volt.

Aktivierende Substanz (10 Min. gekocht)	Siedepunkt	E. K. vorher	E. K. nachher	Änderungen E. K.	
				in Sc.T.	in Volt
Benzol	79°	+ 7,5 Sc.T.	+ 15,1 Sc.T.	+ 7,6	0,122
Toluol	110°	+ 8,9 „ „	+ 25,0 „ „	+ 16,1	0,258
Paraxylol	136°	+ 10,4 „ „	+ 25,5 „ „	+ 15,1	0,242
Naphthalin	218°	— 3,8 „ „	+ 13,5 „ „	+ 17,4	0,278
Anthracen	351°	+ 3,5 „ „	+ 32,2 „ „	+ 28,7	0,459

Zu beachten ist noch folgendes: Eine derartige Tabelle gilt nur für relativ kurzes Aktivieren. Wird längere Zeit, z. B. eine Stunde lang, gekocht, so wirken auch die schwächeren Agentien stärker aktivierend. Andererseits ist es mir nie gelungen, durch noch so langes Kochen in Anthracen eine grössere elektromotorische Permutation zu bewirken, als die schon nach zehn Minuten erreichte von nahezu $^1/_2$ Volt. Nach Hittorf müsste man diese Permutation einer Energiezufuhr zuschreiben; wohl steigt mit dem Siedepunkt die Stärke der Aktivierung bei ein und derselben kurzen Zeit. Unverständlich wäre aber, warum Toluol und Paraxylol annähernd gleich stark wirken, obschon Paraxylol um 26° höher siedet als Toluol, während das Toluol doch doppelt so stark aktiviert als das nur um 30° niedriger siedende Benzol. Nach der Hittorfschen energetischen Deutung müssten, um nochmals zusammenzufassen, entweder die drei genannten gleichstark aktivieren oder nach Analogie der Aktivierung durch Metallchloride müsste die Intensität der Aktivierung annähernd proportional der Siedetemperatur der aktivierenden Substanz sein.[1]) Stellen wir uns dagegen für den Augenblick auf den Standpunkt Faradays. Nach seinen Anschauungen müsste bei gleicher Einwirkungszeit die Aktivierung angenähert proportional sein der Oxydierbarkeit der aktivierenden Substanz. Dies Postulat wird durchaus erfüllt. Anthracen ist relativ leicht zu oxydieren, Naphthalin schon schwerer, Toluol und Paraxylol stehen zwischen Naphthalin und Benzol; letzteres ist bekanntlich nur sehr schwer zu oxydieren. Allgemein lässt sich im Hinblick auf die

[1]) Nach Hittorfs Auffassung spielt die Temperatur der aktivierenden Substanz eine grosse Rolle. Vergl. seine Ausführungen über das Aktivieren in NaCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$ usw. in den schon zitierten Arbeiten.

chemischen Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe sagen: die Oxydierbarkeit wächst durch den Eintritt aliphatischer Seitenketten und noch mehr mit der Zahl der (direkt aneinander gelagerten) Benzolkerne.

Die in obiger Aktivierungstabelle niedergelegten Daten lassen sich völlig analog folgendermassen formulieren: Die aktivierende Wirkung der Benzolkohlenwasserstoffe wächst durch den Eintritt aliphatischer Seitenketten und noch mehr mit der Anzahl der (direkt aneinander gelagerten) Benzolkerne.

Da ferner Toluol als einfach methyliertes und Xylol als zweifachmethyliertes Benzol identische Seitenketten haben, müssen beide relativ gleich leicht (oder besser gleich schwer) oxydierbar sein, also nach Faradays Theorie dieselbe aktivierende Wirkung haben. Ein Blick in die Tabelle lehrt, dass dies der Fall ist.

Mit anderen Worten, eine nach der Schönbein-Hittorfschen Theorie kaum zu interpretierende Anomalie erscheint bei zu Grundlegung der Faradayschen Anschauungen als eine selbstverständliche Folge derselben.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch erwähnen, dass Chrom auch durch eine grosse Zahl anderer chemischer Agentien aktiv wird, so zunächst auch durch Kochen in Anilin, ferner schon bei Zimmertemperatur durch alle bekannten Reduktionsmittel, wie Ameisensäure, Äthylaldehyd, photographische Entwickler wie Hydrochinon, ferner durch Kochen in Glycerin, Paraffin usw. Da in manchen Fällen wohl infolge der hohen Siedetemperatur eine mit blossem Auge sichtbare chemische Einwirkung stattgefunden hatte, füge ich die betreffenden

Zahlen nicht bei; auch lassen sie ausser dem Sinn der Änderung keinerlei Gesetzmässigkeit erkennen.

§ 3.

Wirklich einwandfreie Methoden zum Passivieren gibt es bis dahin nur wenige. Beim Anodisieren gehen immer wägbare Chrommengen in Lösung; durch Eintauchen in Salpetersäure oder Liegenlassen an der Luft kann man aber ohne gleichzeitige Wegführung von Metall passieren. Andere Oxydationsmittel, wie Halogensauerstoffsäuren und Kaliumpermanganat wirken so stark ein, dass in der Regel gleich sichtbare Oxydschichten entstehen; ihre Anwendung kann somit zur Klärung der Frage nichts beitragen. Auch schmelzendes Chinon wirkt noch zu stark. Das gewünschte, ein sicheres und noch nicht sichtbar oxydierendes Passivierungsmittel für Chrom, fand sich endlich in einer heissgesättigten Lösung von Chinon in Benzol. Wurde ein vorher aktives Chromstück in der erwähnten Lösung gekocht, so wurde es passiv, doch so, dass seine Oberfläche ihr Aussehen nicht veränderte. Die Grössenordnung der elektromotorischen Permutation entsprach der nach den bereits bekannten Methoden gemessenen. So wurde z. B. ein passives Chromstück erst in Anthracen aktiviert, gemessen und hierauf in der erwähnten Chinonlösung gekocht:

	E. K. in Sc. T.	E. K. in Volt
In Anthracen aktiviert:	+ 18,7	+ 0,299
In Benzol + Chinon gekocht:	+ 3,3	+ 0,053
Änderung:	— 15,4	— 0,246

Interessant ist, dass Benzol allein angewandt aktiviert, die passivierende Wirkung wird somit einzig vom Chinon als oxydierender Substanz

ausgeübt. Sollten sich Spuren von Reduktionsprodukten des Chinons gebildet haben, so können dieselben keine sowohl in H_2O als in indifferenten organischen Lösungsmitteln unlösliche Oberflächenschicht bilden. Um etwa anhaftendes Chinon oder dessen Reduktionsprodukte zu entfernen, wurde das Chromstück vor der elektrischen Messung in Benzol abgespült.

Die Passivierung des Chroms durch Kochen in einer Lösung von Chinon in Benzol kann nicht nach der Schönbein-Hittorfschen Theorie erklärt werden; denn nach jener Theorie wird die Aktivierung durch Energiezufuhr bewirkt. Es erscheint daher nach jener Theorie absolut unverständlich, wieso ein siedendes reines Benzol aktivierend, ein chinonhaltiges und sehr nahe bei derselben Temperatur siedendes Benzol dagegen passivierend wirken kann. Bei den weiter unten zu besprechenden optischen Untersuchungen werde ich auf die genannte Passivierungsmethode zurückkommen.

§ 4.

Wenden wir uns zu den elektrochemischen Methoden des Aktivierens und Passivierens, so treten mehrere neue Umstände hinzu, die auf den ersten Blick leicht übersehen werden. Beim Aktivieren durch Kochen, sei es nach Hittorf in Alkalichlorid[1]), sei es in Anthracen oder dergl., ist die ganze Oberfläche des nachher als Elektrode zu messenden Chroms in Berührung mit dem aktivierenden Agens, und man wird auch, vorausgesetzt, dass verschiedene Flächen des Stückes vorher gleichen elektromotorischen Zustand besessen haben, finden, dass dies nachher noch der Fall ist, dass die Potentialdifferenzen sich für alle Punkte der Oberfläche annähernd

[1]) Hittorf, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. XXV.

um gleichviel geändert haben. Anders beim Anodisieren und Kathodisieren. Hier ändert sich nur der eingetauchte Teil. Der nicht eingetauchte Teil, obschon er genau dieselbe Energiezufuhr[1]) (im Sinne Hittorfs) erlitten haben muss wie der eingetauchte, hat seinen elektromotorischen Zustand auch nicht um ein Hundertstel Volt geändert. Auch gelingt es durch Überziehen mit Paraffin, einzelne Zonen des einzutauchenden Teiles der Elektrode vor der elektromotorischen Permutation zu schützen. Mithin ist erwiesen, dass die Ursache der elektromotorischen Permutation bloss in einer Veränderung der Oberfläche, nicht des ganzen Körpers besteht.

Diesen zuletzt genannten Tatsachen scheint bis dahin wenig Bedeutung beigelegt worden zu sein, da keiner der bisherigen Bearbeiter dieses Gebietes sie auch nur erwähnt.

---

[1]) Siehe Hittorf l. c.

II. Die optischen Konstanten des Chroms in ihren Beziehungen zur elektromotorischen Permutation.

§ 1.

Im folgenden handelte es sich nunmehr darum, festzustellen, ob und in welcher Weise sich die optischen Reflexionskonstanten des Chroms parallel mit seinem elektromotorischen Zustand ändern oder nicht, um womöglich so neue Einblicke in das Wesen der elektromotorischen Permutation zu gewinnen. Dieselbe Untersuchung wurde zwar bereits von Michéli[1]) durchgeführt und zu einem gewissen Abschluss gebracht. Für Eisen fand Michéli folgende Werte für den Haupteinfallswinkel H und das Hauptazimuth A:

	H	A
Eisen aktiv	74° 42′	27° 50′
Eisen passiv	69° 20′	28° 54′
Änderung für aktiv-passiv	— 5° 22′	+ 1° 04′

Er schliesst daraus: „Le fer a du se recouvrir d'une couche d'oxyde rélativement très épaisse“ und fährt fort: „Donc le fer en devenant passive se recouvre d'une couche d'oxyde qu'il est très facile de constater par la méthode optique.“ Michéli hat dann weiterhin die Konstanten des Chroms gemessen. Für einen Chromspiegel, der im aktiven Zustand sich befand, ergaben sich folgende Werte:

[1]) Archives des sciences physiques et naturelles, tome X, page 122. Genève 1900.

$$n = 2{,}14 \,.\, x = 1{,}35$$
$$H = 75^0\,30'$$
$$A = 27^0\,45'$$

n bedeutet dabei den Brechungsindex, x den Absorptionskoeffizienten, beide für Natriumlicht.

Im Gegensatz zu seinen Resultaten beim Eisen fand weiterhin Michéli für seinen Chromspiegel, nachdem dieser durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure passiviert worden war, innerhalb seines persönlichen Fehlers dieselben Werte wie im aktiven Zustand. Diesem überraschenden Resultat gegenüber erhebt sich unwillkürlich die Frage:

Gibt ein nach einer anderen Methode, z. B. durch Liegenlassen an der Luft, passivierter Spiegel dasselbe Resultat?

Das passive Metall muss nach beiden Theorien mit einer anders brechenden Schicht bedeckt sein; gleichviel ob die Schicht aus Oxyd oder aus Metall in einer andern allotropen Modifikation besteht, müssen sich verschiedene Werte für H resp. A ergeben, je nachdem der untersuchte Spiegel eine freie oder eine mit einer anders brechenden äusserst dünnen Schicht bedeckte spiegelnde Oberfläche aufweist. Mithin ist auch Michélis Schlussweise beim Eisen keine einwandfreie. Überhaupt wird die optische Methode, ein so wichtiges Hilfsmittel sie werden kann, doch allein nie genügen können, um zwischen den beiden Theorien zu entscheiden.

§ 2.

Zu meinen Messungen[1]) benutzte ich ein grosses Spektrometer von Schmitt und Haensch. Als Lichtquelle

[1]) Vgl. Drude: Wiedemanns Annalen, Bd. 39, S. 481. (1890) und Kohlrausch: Lehrbuch der prakt. Physik, 9. Auflage, S. 296 und ff.

diente eine im Luftleuchtgasgebläse erhitzte Perle von reinem Natriumsilikat (Natronwasserglas); ich wählte dieses Material hauptsächlich, weil es im Gegensatz zu Kochsalz keinerlei die Spiegel angreifenden Gase in die Zimmeratmosphäre bringt. Der Spalt war etwa 1 cm breit geöffnet. Das auf paralleles Licht eingestellte Kollimatorrohr trug ein Nicolsches Prisma, welches so gestellt wurde, dass das Azimuth des austretenden linearpolarisierten Lichtes 45° betrug. Der Tisch des Spektrometers war durch einen nach jeder Richtung verstellbaren, zur Aufnahme des Spiegels bestimmten Kristallträger ersetzt. Das hier reflektierte Licht gelangte durch einen Babinetschen Kompensator und einen analysierenden Nicol ins Beobachtungsfernrohr. Gemessen wurden direkt das Hauptazimuth und der Haupteinfallswinkel; ersterer je viermal für jeden Versuch, letzterer dreimal durch Halbieren des Winkels zwischen je zwei Ablenkungen des reflektierten Lichtes nach links und rechts von der geraden Durchsicht. Die Differenz zwischen dem grössten und kleinsten gemessenen Wert betrug für den Haupteinfallswinkel im ungünstigsten Fall etwas über 2°, in der Regel etwa 1°. In Anbetracht der beträchtlichen Absorption besonders im passiven Zustand und im Hinblick darauf, dass sich der elektromotorische Zustand in der Regel während der optischen Messung verändert, darf eine bessere Übereinstimmung nicht erwartet werden.

Um anderen Beobachtern Enttäuschungen zu ersparen, möchte ich ausdrücklich betonen, dass es mir erst dann möglich war, den hier angegebenen relativ hohen Genauigkeitsgrad für meine optischen Messungen verbürgen zu können, nachdem ich mich längere Zeit hindurch darin geübt hatte, das Fadenkreuz auf die Mitte des absolut schwarzen Streifens im Babinetschen Kompen-

sator einzustellen und zwar genau bei der Lage des bekanntlich auch beim Drehen des Analysators sich verschiebenden Streifens, bei welcher seine relative Dunkelheit gegenüber den hellen Zwischenfeldern den Maximalwert erreichte.

Dass es von vornherein nötig ist, sowohl die relative Wellenlänge im Kompensator, d. h. die Anzahl der an der Kompensatortrommel ablesbaren Umdrehungen der Kompensatorschraube pro Verschiebung von einer Streifenmitte zur nächsten und ebenso die beiden Nicols aufs genauste auszuwerten, braucht wohl nicht extra hervorgehoben zu werden. Wichtig ist auch, dass bei allen Messungen von ein und demselben Streifen — am besten dem „absolut schwarzen" aus —, gemessen wird, weil z. B. auch bei dem mir zur Verfügung stehenden Apparat die Streifenabstände bis zu 2% voneinander abweichen, während die „relative Wellenlänge" sich auf 0,2% genau bestimmen liess.

In der folgenden Tabelle I (S. 20) gebe ich die Mittelwerte der optischen Konstanten, die Potentialdifferenzen in Ammoniumnitratlösung gegen Platin, die Grösse der elektromotorischen Permutation und schliesslich die aus den angegebenen Mittelwerten nach der nachstehenden Näherungsformel berechneten Werte für den Absorptionsindex x. Letzterer wurde berechnet aus der Formel:

$$x = \operatorname{tg} 2A$$

Aus der Tabelle geht unzweideutig hervor, dass die optischen Konstanten des Chroms sich parallel mit dem elektromotorischen Zustand ändern.

Das passivierende Agens bei den Versuchen 1, 5 und 7 war die Einwirkung der Luft, bei 3 eine siedende Lösung von Chinon in Benzol. Dass im letzteren Fall eine dickere Schicht entstand, darf nicht überraschen

Aktiviert wurde stets durch 20 Minuten lang andauerndes Kochen in Kochsalzlösung. Durch eine dem Spiegel gegenüber optisch weniger dichte Oberflächenschicht wird der Haupteinfallswinkel verkleinert, das Hauptazimuth vergrössert.[1]) Da beim Aktivieren das Hauptazimuth abgenommen, der Haupteinfallswinkel zugenommen hat, müssen wir schliessen, dass auch die Passivität des

Tabelle I.

Die parallelen Änderungen des elektromotorischen Zustandes und der optischen Konstanten des Chroms. (Spiegel I.)

	Elektromot. Zustand	Permutierendes Agens	E. K. in Sc.T.	E. K. in Volt	Änderung △ E. K. in Volt	H	A	x
Versuch 1	passiv	Luft	+ 4,0	+ 0,055	+ 0,191	71°23′	34°37′	2,64
„ 2	aktiv	NaCl	+ 17,6	+ 0,246		78°24′	31°50′	2,02
		Kochen in			— 0,261			
„ 3	passiv	Chinonlösung	— 1,1	— 0,015		68°48′	36°03′	3,10
					+ 0,300			
„ 4	aktiv	NaCl	+ 20,4	+ 0,285		75°38′	32°43′	2,19
„ 5	passiv	Luft	+ 1,4	+ 0,020	— 0,265	73°29′	36°42′	3,36
„ 6	aktiv	NaCl	+ 19,2	+ 0,269	+ 0,249	75°23′	30°25′	1,79
„ 7	passiv	Luft	— 5,7	— 0,080	— 0,349	74°28′	33°55′	2,46
„ 8	aktiv	NaCl	+ 14,6	+ 0,204	+ 0,284	72°09′	32°26′	2,13

Chroms durch anders brechende Oberflächenschichten bedingt ist. Nach dem Sinn der Änderung muss der Brechungsexponent der Schicht kleiner sein als der des Spiegels selbst. Hat z. B. beim Kochen in Kochsalz wirklich eine chemische Einwirkung stattgefunden, so muss der Spiegel durch wiederholtes Aktivieren und Passivieren in seiner Oberfläche korrodiert werden. Korrosionen oder Kratzen verkleinern den Haupteinfallswinkel

[1]) Wied., Annalen 39, p. 481 u. ff. (1890).

und noch mehr das Hauptazimuth.[1]) Damit erklärt sich, weshalb der Wert beider Winkelgrössen für den aktiven Zustand bei den späteren Versuchen viel kleiner ist, als beim ersten; zugleich scheint mir umgekehrt gerade dies Abnehmen der genannten Winkelgrössen direkt für Korrosion und damit für eine chemische Einwirkung zu sprechen.

§ 3.

Es blieben nun noch zwei weitere Fragen zu erledigen: 1. Wie wirkt ein wiederholtes Aktivieren auf die optischen Konstanten? 2. Wie verhält sich ein mit Salpetersäure passivierter Spiegel?

Ein etwa zwei Monate vor dem Versuch hergestellter und noch unbenutzter, aber verschlossen aufbewahrter Chromspiegel war von der Politur her noch ziemlich aktiv. Er zeigte $+0{,}179$ Volt. Er wurde in diesem Zustand optisch untersucht und dann zweimal in Koch-

Tabelle II:

Die elektromotorischen Zustände und die optischen Konstanten des Chroms bei stufenweiser Aktivierung: (Versuche ausgeführt mit Spiegel II.)

	Elektromot. Zustand	Aktivierendes Agens	E. K. in Sc.T.	E. K. in Volt	Änderung Δ E. K. in Volt	H	A	x
Versuch 1	aktiv	Schleifen und Polieren (Herstellung des Spiegels)	$+12{,}8$	$+0{,}179$	$+0{,}093$	74°22′	32°32′	2,15
„ 2	aktiv	NaCl	$+19{,}4$	$+0{,}272$		77°32′	28°38′	1,56
„ 3	aktiv	NaCl	$+29{,}7$	$+0{,}416$	$+0{,}144$	78°09′	28°49′	1,58

[1]) Vgl. Wüllner: Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 4, die Kapitel über Metallreflexion.

salzlösung aktiviert. Die Tabelle II gibt die hierbei erhaltenen Werte. Wie zu erwarten, wuchs der Haupteinfallswinkel, und ebenso sank das Hauptazimuth erst rasch dann langsamer. Der Endwert 78° 09′ stimmt sehr gut mit dem für den anderen Spiegel anfänglich gefundenen von 78° 24′. Es dürfte nun wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der Spiegel durch das Kochsalz im buchstäblichen Sinn des Wortes „gereinigt" wird.

§ 4.

Derselbe Spiegel mit H = 78° 09′ und A = 28° 49′ wurde nun in rote rauchende Salpetersäure (acid. nitr. rubr. fum. puriss.) gebracht und 16 Stunden darin liegen gelassen. Er zeigte nach dem Abspülen eine negative Potentialdifferenz von — 0,494 Volt (wie oben Chrom — Ammoniumnitrat — Platin), also weit mehr als irgend ein Metall gegen Platin geben könnte. Der Haupteinfallswinkel nahm um 11′ zu, d. h. er blieb konstant; dagegen nahm das Hauptazimuth um 2° zu (siehe Tabelle III).

Tabelle III:

Die elektromotorischen Zustände und die optischen Konstanten des Chroms beim Passivieren mit Salpetersäure. (Chromspiegel II.)

	Elektromot. Zustand	Permutierendes Agens	E. K. in S.eT.	E. K. in Volt	Änderung △ E. K. in Volt	H	A	x
Versuch 1	aktiv	NaCl	+ 29,7	+ 0,416		78° 09′	28° 49′	1,58
„ 2	passiv	HNO_3	— 35,3	— 0,494	— 0,910	78° 20′	30° 44′	1,84
„ 3	aktiv	Nachpoliert	+ 11,6	+ 0,162	+ 0,656	76° 53′	30° 20′	1,78
„ 4	passiv	HNO_3	— 30,5	— 0,427	— 0,589	73° 49′	32° 22′	2,12
„ 5	aktiv	NaCl	+ 17,4	+ 0,243	+ 0,670	79° 07′	29° 16′	1,63
„ 6	passiv	HNO_3	— 33,3	— 0,466	— 0,709	78° 50′	31° 11′	1,91

Der Spiegel wurde nun nochmals nachpoliert und optisch gemessen, dann nochmals in Salpetersäure 40 Stunden passiviert, wieder aktiviert und nochmals in Salpetersäure 20 Stunden passiviert. Wie man aus Tabelle III sieht, wächst und sinkt das Hauptazimuth um etwa 2° in synchroner Gegenbewegung zur Potentialdifferenz. Letztere aber springt hier von etwa $-0{,}5$ bis $+0{,}4$, also um nahezu 1 Volt, während beim Passivieren mit Chinon oder Luft der passive Chromspiegel nur sehr viel kleinere negative Potentialdifferenzen gegen Platin aufwies (Tab. I). Mit andern Worten, ein mit Salpetersäure passiviertes Chrom ist rund um ebensoviel elektronegativer als ein mit Chinon oder Luft passiviertes Chrom, als dies letztere es gegenüber einem aktiven Chrom ist. Der Haupteinfallswinkel dagegen behielt beim 1. und 3. Passivieren (Versuch 2 und 6) seinen hohen Wert wie im aktiven Zustand, bei Versuch 4 dagegen sank er um etwa 3°. In diesem Fall hatte sich der ganze Spiegel in der Salpetersäure mit einer lockeren roten Schicht von Chromat überzogen, die sich aber mühelos abwischen liess. Bei 2 und 4 war nichts Derartiges zu bemerken.[1]) Sollte wohl bei den Versuchen 2 und 6 (und zum Teil auch bei 4) und ebenso bei Michéli's Versuch die Ursache der Passivität in einer Schicht von Stickstoffdioxyd zu suchen sein? Unter dieser Annahme[2]) würde sich erklären, warum 1. der Haupteinfallswinkel konstant geblieben ist, im Gegensatz zum Passivieren mit Chinon

[1]) Dies könnte daher rühren, dass bei Versuch 4 ein noch neuer Spiegel passiviert wurde, bei 2 und 6 dagegen ein vorher in NaCl aktivierter. Möglicherweise wird hier der Spiegel durch absorbiertes, aus dem Kochsalz stammendes Chlor gegen die oxydierende Wirkung der Salpetersäure geschützt.

[2]) Theorie von Mousson für Eisen in Salpetersäure passiviert.

oder Luft. 2. Wie so eine so hohe negative Potentialdifferenz (nahezu — 0,5 gegen Platin) auftreten kann. Dass sich das Hauptazimuth und mit ihm natürlich auch der Absorptionsindex ändert, steht nicht im Widerspruch mit meiner Annahme, da bekanntlich das Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds Tausende von Absorptionsstreifen besitzt.[1]) Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass meine rote rauchende Salpetersäure, die als Lösung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure zu betrachten ist, schon in Schichten von 1 cm Dicke die Natriumlinie stark schwächt, dass also durch absorbiertes Stickstoffdioxyd der Absorptions-Koeffizient für Natriumlicht sehr viel grösser werden muss als für reines Chrom. Ich bemerke zu dieser meiner Auffassung ausdrücklich, dass ich die Frage, ob wir es bei jeder Art von Passivierung mit Oberflächenschichten aus ein und demselben Material zu tun haben, noch nicht für abgeschlossen halte. Bloss die hohe negative Potentialdifferenz und die gleichzeitige Konstanz des Haupteinfallswinkels gaben mir zu der genannten Vermutung Anlass.[2])

§ 5.

Nun noch ein Wort über die absoluten Konstanten des Chroms. Da man nach Drude[3]) den Haupteinfallswinkel nie zu gross finden kann, möchte ich den Wert von Versuch 5, also 79° 07′ als wahrscheinlichsten Wert für den Haupteinfallswinkel des reinen Chroms annehmen, da hier demnach der Spiegel am ehesten in seinem „normalen Zustand" sich befand. Dass das zugehörige

[1]) Brewster, Pogg. Ann. Bd. 38, S. 50.

[2]) Im VI. Abschnitt der vorliegenden Arbeit werde ich auf diese Fragen zurückkommen.

[3]) Wiedemanns Annalen Bd. 39 (1900), S. 481 u. ff., und Wüllner: Experimentalphysik. 5. Aufl., Bd. IV, S. 773.

Hauptazimuth nicht das kleinste überhaupt gemessene ist, spricht nicht dagegen, weil ein normaler Spiegel ein grösseres Hauptazimuth haben muss als ein korrodierter.

Die optischen Konstanten des Chroms ergeben sich somit unter Zuhilfenahme der beiden Näherungsformeln:[1])

$$x = \operatorname{tg} 2A$$

$$n\sqrt{1+x^2} = \sin H \operatorname{tg} H$$

wie folgt:

$$H = 79^\circ 07' \qquad A = 29^\circ 16'$$

$$n = 2{,}67 \qquad x = 1{,}63 \qquad n.x = 4{,}36$$

[1]) Vgl. Kohlrausch: Lehrbuch der praktischen Physik. 9. Aufl., S. 298.

III. Versuch einer Kritik der Hittorfschen Passivitätstheorie auf Grund chemischer Untersuchungen.

§ 1.

Die optischen Untersuchungen des vorigen Teiles haben erstmals den experimentellen Beweis dafür erbracht, dass passives Chrom im Gegensatz zu aktivem mit einer dünnen Schicht aus andersbrechendem Material bedeckt ist. Aus dem Sinn der Anderung der optischen Konstanten, wie sie die Existenz jener Schicht beweist, erschliesst sich uns ferner die Tatsache, dass das Material der fraglichen Schicht eine optisch weniger dichte Substanz als das Chrommetall selbst darstellt.

Doch bevor wir darauf denken dürfen, diese neu erschlossenen Tatsachen mit dem bereits früher beobachteten unter gemeinsame Gesichtspunkte zusammenzufassen, sind wir gezwungen, jene für die Passivitätsfrage fundamentalen Versuche Hittorfs über die verschiedenen Auflösungsäquivalente des Chroms beim Anodisieren eingehender auch in chemischer Hinsicht zu studieren, als dies bisher geschehen ist.

Rufen wir uns zunächst folgende bereits eingangs erwähnte Tatsachen ins Gedächtnis zurück: Chrom löst sich als Anode in den wässerigen Lösungen aller Elektrolyten bei Zimmertemperatur zu Chromsäure, die sich durch das Auftreten von gelbroten Schlieren an der Anode verrät. Dabei bleibt die Anode passiv, wenn sie es vorher schon war, sie wird nunmehr in wenigen

Sekunden auch dann passiv, wenn sie vorher sich im aktiven Zustand befunden hatte.

Durch Wägung der Anode vor und nach dem Versuch fand Hittorf, dass die Chromanode dem Faradayschen Gesetze folgend in Lösung ging und zwar wie er sich ausdrückt „als $^1/_6$ Cr.“. Dies heisst, dass diejenige Elektrizitätsmenge, die nötig ist, um aus einer Grammolekel Silber, alles Metall elektrolytisch abzuscheiden, relativ genau $^1/_6$ Grammolekel Chrom aus der Chromanode in den Elektrolyten transportiert. Eben dasselbe Resultat ergab sich bei allen Eletrolyten, deren Anion Sauerstoff enthält, auch dann noch, wenn die Elektrolyse in siedender Lösung durchgeführt wurde.

Eine scharf charakterisierte Ausnahmestellung kommt dabei einigen Verbindungen mit Halogenanion zu; am deutlichsten tritt eine Anomalie bei den Chloriden der Alkalien und der alkalischen Erden auf. Wählt man z. B. eine siedende Kochsalzlösung, so bewirkt dieselbe bei gleicher Stromstärke eine dreimal raschere Auflösung der Chromanode, als wenn eben dieselbe Lösung bei Zimmertemperatur zur Verwendung gelangte. Statt den gelbroten Schlieren von Chromsäure tritt nunmehr um die Anode ein grüner Hof von Chloriden oder Oxychloriden des Chroms auf. Merkwürdigerweise ist dabei die Chromanode in den aktiven Zustand übergegangen. Hittorf denkt, wie natürlich, an einen ursächlichen Zusammenhang beider Phänomene und schliesst, dass das Aktivwerden der Anode das primäre sei und dass weiterhin wegen der Aktivität der Anode dieser nunmehr ein dreimal grösseres „Auflösungsäquivalent“, oder wie man das sonst nennen will, zukommt. Er geht noch weiter und schliesst, dass das aktive Chrom schon im Metallzustand zweiwertig, das passive dagegen sechswertig sei.

Gegen diese Schlussweise sind wir gezwungen, folgende Einwände geltend zu machen:

1. Aktives Chrom wird in kalter Kochsalzlösung beim Anodisieren rasch passiv und liefert wieder Chromsäure.
2. Hittorf selbst hat gefunden, dass passives Chrom in kochender Alkalichloridlösung und ebenso beim Eintauchen in verschiedene andere geschmolzene Metallchloride, auch ohne elektrischen Strom aktiv wird.
3. Er hat nicht untersucht, ob eine Alkalichloridlösung, die bereits eine gewisse Menge Chromsäure-Jonen enthält, nicht etwa auch unter Verwendung einer unangreifbaren Platinanode einmal bei Zimmertemperatur und einmal bei Siedetemperatur elektrolysiert, gerade so gut wie mit Chromanode verschiedene Anodenreaktionen aufweist, deren Produkte die Lösung verschieden färben. Wäre letzteres wirklich der Fall, so wäre bereits erwiesen, dass nicht die elektromotorische Permutation, sondern das Auflösungsäquivalent das primäre bei dem fraglichen Prozess sei, und dass wir es, je nachdem wir bei Zimmertemperatur oder mit siedender Lösung arbeiten, mit zwei verschiedenen, lediglich durch ihre Reaktionstemperatur bedingten sekundären anodischen Prozessen zu tun hätten.

Der folgende Versuch brachte die Entscheidung:

Eine Kochsalzlösung wurde mit einigen Tropfen Kalium-Bichromatlösung versetzt und nun längere Zeit unter Anwendung eines Stromes von 0,4 Ampères und 6 Volt Spannung zwischen Platinelektroden elektrolysiert; die Kathode war von einer Thonzelle umgeben, um so die Chromsäure in der Anodenflüssigkeit vor der

reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs zu schützen. Eine nach einiger Zeit entnommene Probe enthielt keinerlei nachweisbaren Mengen von etwa gebildetem Chromichlorid. Wurde nun der ganze Apparat mitsamt den Platinelektroden unter fortwährender Elektrolyse zum Sieden erhitzt, so bekam die vorher reingelbe Lösung einen deutlichen Stich ins Grüne, und aus der Lösung fiel nun auf Zusatz von Ammoniak ein reichlicher Niederschlag von Chromhydroxyd. Meine Vermutung hatte sich völlig bestätigt; dass die Anode gerade aus Chrommetall besteht, ist folglich ganz unnötig, da der ganze Tatsachenkomplex mit einer Platinanode gerade so gut auftritt.

§ 2.

Für unseren speziellen Fall der Elektrolyse einer Chlornatriumlösung mittelst Chromanode gestalten sich die Verhältnisse von vornherein einfacher. Wir stellen uns einfach die Frage, welche von den als sekundäre, Anionen beobachteten Chromverbindungen sind bei Gegenwart der Anionen des Alkalichlorids beständig bei Zimmertemperatur resp. bei Siedetemperatur und welche sind es nicht.

Die beobachteten Chromverbindungen sind Chromsäure einerseits und Chloride resp. Oxychloride des Chroms andererseits. Als Anionen des Chlornatriums treten auf Chlor und, was für uns hier wichtig, auch Sauerstoff, wie von Förster und Sonneborn [1]) nachgewiesen worden ist.[2]) Das Auftreten des Sauerstoffs deutet auf

[1]) Elektrochem. Zeitschrift, Bd. 6, S. 597.

[2]) Das anodische Auftreten von Hypochlorit bei Zimmertemperatur sowie die Bildung von Chlorat und Perchlorat bei Siedetemperatur braucht zur Erklärung der fraglichen Phänomene nicht herangezogen zu werden.

eine der Sauerstoffmenge äquivalente Bildung von freier Clorwasserstoffsäure. Wenn es sich zeigen lässt, dass einerseits Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber Chlorwasserstoffsäure beständig ist, dass aber andererseits Chromsäure bei Siedetemperatur von Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chloriden des Chroms zerstört wird, so ist die qualitative Seite der Frage bereits gelöst.

Aus den Versuchen von Hittorf wissen wir, dass in beiden Fällen, bei gewöhnlicher Temperatur wo Chromsäure, bei Siedetemperatur wo Chloride des Chroms auftreten, immer die Auflösung nach dem Faradayschen Gesetz erfolgt. In statu nascendi trifft stets 1 Atom Chrom mit 6 Atomen Cl resp. 6 Molekeln Chlorwasserstoffsäure zusammen. Diese relativen Konzentrationen müssen wir bei unseren Versuchen stets einhalten, in wie weiten Grenzen auch die Gesamtkonzentrationen variiert werden mögen. Gelingt es uns, durch das Experiment zu zeigen, dass zunächst ein Volumteil einer $^1/_2$normalen Bichromatlösung bei Zimmertemperatur die Einwirkung von mindestens 12 Volumteilen einer $^1/_2$normalen Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung erträgt, dass dagegen die Chromsäure einer ebensolchen Mischung schon nach kurzem Kochen am Rückflusskühler ganz oder teilweise in Chromichlorid übergeht, so haben wir zwar eine starke Stütze für unsere Auffassung, aber noch keinen Beweis. Ist es aber möglich, zu zeigen, dass auch eine analoge Mischung bei viel geringerer Gesamtkonzentration aber derselben relativen Konzentration, z. B. ein Volumen $^1/_{100}$normal Bichromat auf mindestens zwölf Volumteile $^1/_{100}$normal Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten: Unzerstörbarkeit der Chromsäure bei Zimmertemperatur und Reduktion derselben bei Siedetemperatur ergibt, dann ist unsere

Auffassung experimentell erwiesen. Denn wenn Chromsäure bei derselben relativen Konzentration mit Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht bei Zimmertemperatur dieser gegenüber beständig ist, dagegen von letzterer bei Siedetemperatur reduziert wird, gleichviel ob $^1/_2$normale oder $^1/_{100}$normale Lösungen zur Verwendung kommen, so müssen wir schliessen, dass auch bei allen dazwischenliegenden Gesamtkonzentrationen die Chromsäure dasselbe Verhalten gegenüber Chlorwasserstoffsäure aufweist.

§ 3.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten mir dazu, zu entscheiden, ob die oben ausgeführten Postulate über die Reduzierbarkeitsbedingungen der Chromsäure den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Zur Durchführung der Versuche wurde wie folgt verfahren:

2 cc. (1 Molekel) $^1/_2$normal Natriumbichromat[1]) wurden mit 30 cc. (15 Molekel) $^1/_2$normal Salzsäure und 1 g festen Chlornatriums zusammengebracht und die Mischung in einem verschlossenen Fläschchen während 48 Stunden bei Zimmertemperatur und im Dunkeln sich selbst überlassen. Zur quantitativen Bestimmung der nach 48 Stunden Stehens noch unzersetzten Chromsäure diente das folgende Verfahren. Die Mischung wurde zunächst mit 5 cc konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert, auf 200 cc verdünnt und mit 10 cc einer (annähernd) normalen Jodkaliumlösung versetzt. Aus der Menge des durch die Chromsäure in Freiheit gesetzten Jods lässt sich durch Titration mit Natrium-

[1]) Zur Herstellung der $^1/_2$normal Bichromatlösung wurde Natriumbichromat verwendet, da es wegen zu geringer Löslichkeit des Kaliumbichromats nicht möglich ist, eine so konzentrierte Lösung herzustellen.

thiosulfatlösung die Chromsäuremenge ermitteln. Zu diesem Zweck wurden erst 1,5 cc $^1/_2$normal Thiosulfatlösung und dann ein Tropfen Stärkelösung als Indikator zugegeben. Die blaue Farbe der Jodstärke verschwand definitiv, nachdem im ganzen 2,0 cc $^1/_2$normal Thiosulfatlösung zugeflossen waren. Diese Zahl ergibt, dass nach 48 Stunden Stehens bei Zimmertemperatur keine messbare Menge Chromsäure bei der relativen Konzentration von 1 Molekel Chromsäure auf 15 Molekel Chlorwasserstoffsäure von letzterer zersetzt wird. Umsoweniger kann das bei dem durch die Elektrolyse gegegebenen noch etwas ungünstigeren Verhältnis von bloss 12 Molekeln Chlorwasserstoffsäure auf 1 Molekel Chromsäure der Fall sein.

§ 4.

Anders bei Siedetemperatur der Lösung; hier trat eine sehr wohl messend zu verfolgende Reduktion der Chromsäure ein. Das Verhältnis von 1 Molekel Chromsäure auf 15 Molekel Chlorwasserstoffsäure wurde durchwegs beibehalten. Die Erhitzung geschah zur Erhaltung einer konstanten Gesamtkonzentration unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Die angewandten Substanzmengen, die Erhitzungsdauer, die bei den wie oben aus-

Chromat-Menge in cc $^1/_2$-Normallösung	Erhitzungsdauer	Verbr. Thiosulfat in cc $^1/_2$-Normallösung	Reduzierte Chromsäure in Prozenten des zugesetzten Chromates
2 cc	10 Minuten	1,9	5%
2 „	20 „	1,7	15%
2 „	20 „	1,7	15%
4 „	35 „	3,0	25%
4 „	$3^1/_2$ Stdn.	1,6	60%

geführten Titrationen verbrauchten Thiosulfatmengen und schliesslich die auf Gewichtsprozente der zugesetzten Chromsäure umgerechnete Menge der reduzierten Chromsäure sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es mag noch erwähnt werden, dass die $^1/_2$normal Thiosulfatlösung unmittelbar vor dem Gebrauch jeweils neu auf Chromat eingestellt wurde.

Chromsäure wird somit bei Siedetemperatur in reichlichen Mengen reduziert bei der durch die Elektrolyse bedingten relativen Konzentration zwischen ihr und der Chlorwasserstoffsäure.

§ 5.

Der eben geschilderte scharfe Unterschied in der Reduzierbarkeit der Chromsäure, rasche Reduktion bei Siedetemperatur, völlige Beständigkeit bei Zimmertemperatur, ergab sich auch weiterhin, als statt der $^1/_2$normalen $^1/_{100}$normale Lösungen zur Verwendung kamen. Das relative Konzentrationsverhältnis von 1 Molekel Chromsäure auf 15 Molekel Chlorwasserstoffsäure wurde auch hier beibehalten. Auch die Analysen wurden in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Zu erwähnen wären folgende Punkte.

Die 15 Molekel Chlorwasserstoffsäure wurden statt in Form von $^1/_{100}$normaler in Form von $^1/_2$normaler Säure zugesetzt, also beispielsweise 9 cc $^1/_2$normal statt 450 cc $^1/_{100}$normal, weil in einer so verdünnten Lösung eine Titration nicht mehr sicher auszuführen ist; auch wurde jetzt ohne Indikator titriert, da sich bei einiger Übung das Verschwinden des Gelbstiches der Jodlösung schärfer beobachten lässt, als das bei grosser Verdünnung wenig präzise Verschwinden des Blaus der Jodstärke.

Die Resultate der Versuche mit $^1/_{100}$normalen Lösungen sind die folgenden:

30,0 cc $^1/_{100}$Normal-Kaliumbichromatlösung, welche mit 1 g festem Chlornatrium und 9 cc $^1/_2$normaler Chlorwasserstoffsäure versetzt worden waren, verbrauchten nach viertägigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur noch genau 30,2 cc Thiosulfat. Eine zweite Probe von gleicher Zusammensetzung verbrauchte nach zwölftägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch 30,1 cc statt 30,0 cc $^1/_{100}$normal Thiosulfat. Auch hierbei wurde der Titer der Thiosulfatlösung, jeweils unmittelbar vor der Titration der noch vorhandenen Chromsäure mit $^1/_{100}$Normal-Kaliumbichromatlösung neu bestimmt.

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich, dass genau wie bei $^1/_2$normalen Lösungen Chromsäure gegen Chlorwasserstoffsäure in dem durch die Elektrolyse bedingten relativen Konzentrationsverhältnis bei Zimmertemperatur völlig beständig ist.

Anders beim Erhitzen am Rückflusskühler; schon nach 30 Minuten waren 19% der Chromsäure zersetzt, wie sich daraus ergab, dass die noch in der gekochten Mischung vorhandene Chromsäure nur noch 24,4 cc $^1/_{100}$normal Thiosulfatlösung verbrauchte, statt 30,0 cc wie vorher.

§ 6.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass Chromsäure bei dem relativen Konzentrationsverhältnis von 1 Molekel zu 15 Molekeln Chlorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur auch bei mehrtägigem Stehen völlig beständig ist. Chromsäure wird dagegen von Chlorwasserstoffsäure, mit der sie im angegebenen Verhältnis zusammengebracht wird, schon nach kurzem Kochen, also bei Siedetemperatur zum Teil zu Chromsalz reduziert. Da sich dasselbe Resultat ergibt, unab-

hängig davon, ob $^1/_2$normale oder $^1/_{100}$normale Lösungen zur Verwendung kommen, müssen wir schliessen, dass dies Resultat innerhalb weitester Grenzen von der Gesamtkonzentration unabhängig ist, dass also auch bei unserer Elektrolyse von Chlornatriumlösung mit Chromanode die gebildete Chromsäure bei Zimmertemperatur trotz der anodisch gebildeten Chlorwasserstoffsäure beständig ist, dass aber bei Siedetemperatur die Chromsäure zu Chromsalz reduziert wird.

Es lässt sich somit das auffällige Verhalten der Chromanode, dass sie sich bei der Elektrolyse in Alkalichloridlösung bei Zimmertemperatur zu Chromsäure, dagegen bei Siedetemperatur zu Chromsalz löst, rein chemisch erklären.

Vergleichen wir diese unsere viel einfachere Erklärungsmöglichkeit mit dem bereits in den letzten Paragraphen gewonnenen Versuchsergebnissen, so ergeben sich folgende wichtige Schlüsse:

Es ist auf Grund von Experimenten unter anderem festgestellt, dass:

1. Wenn die Anode aus Platin besteht, bei Siedetemperatur allenfalls in der Lösung vorhandene Chromsäure reduziert wird; mithin ist es ganz unnötig, dass die Anode gerade aus Chrommetall besteht.
2. Das Auftreten von Chromsalz bei Siedetemperatur als sekundäres Anodenprodukt statt der zu erwartenden Chromsäure lässt sich aufs Ungezwungenste dadurch erklären, dass, wie unsere Versuche zeigen, die Chromsäure bei dem durch die Elektrolyse bedingten relativen Konzentrationsverhältnis durch die Chlorwasserstoffsäure bei Siedetemperatur reduziert wird, nicht aber bei Zimmertemperatur.

§ 7.

Auch der Umstand, dass die Auflösung der Chromanode nach Hittorf bei Siedetemperatur, wo sich Chromchloride bilden, relativ genau dreimal so rasch vor sich geht, als bei Zimmertemperatur, wo doch Chromsäure als Anodenprodukt auftritt, lässt sich, gestützt auf Versuche; sehr einfach erklären.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Chromsäure: Denken wir uns, der Einfachheit halber, der Gesamtstrom werde nur durch die Chlorionen von der Kathode zur Anode geführt, so setzen sich je 6 Chlorionen mit 3 Molekeln Wasser nach folgender Gleichung in Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure um.

1) $H_2O + 6\,Cl = 6\,HCl + 3\,O$

wie von Förster und Sonneborn gezeigt wurde[1]), beiläufig bemerkt die Umkehrung der bekannten Gleichung des Deaconschen Chlorprozesses.

Der Sauerstoff in statu nascendi reagiert mit Chrommetall unter Bildung von Chromsäure. Lassen wir das Wasser weg, resp. denken wir uns, es bilde sich primär Chromsäureanhydrid, so wird

2) $Cr + 3\,O = Cr\,O_3$

oder 1) und 2) zusammengeschrieben ergibt die anodische Reaktionsgleichung für Zimmertemperatur:

3) $Cr + 3\,H_2O + 6\,Cl = Cr\,O_3 + 6\,HCl$

Das Charakteristische bei dieser Gleichung ist, dass durch sechs übergeführte Chlor-Jonen 1 Atom metallischen Chroms aus der Anode in den Elektrolyten übergeführt wird.

In kochender Chlornatriumlösung kann die Chromsäure nach unseren Untersuchungen (§ 3, 4, 5) nicht be-

[1]) Elektrochem. Zeitschrift, Bd. 6, S. 597.

stehen bleiben; sie wird vielmehr zu Chromichlorid reduziert nach der Gleichung:

4) $Cr O_3 + 6 HCl = Cr Cl_3 + 3 H_2O$.

Wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, kann bei unserer sekundären anodischen Reaktion auch Chromichlorid nicht das Endprodukt sein, denn metallisches Chrom (hier die Anode) ist imstande, Chromichlorid zu Chromochlorid zu reduzieren[1]).

§ 8.

Zur Herstellung einer reinen grünen Chromichloridlösung wurde fein gepulvertes metallisches Chrom in überschüssiger verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Volumen Säure auf 20 Volumen Wasser) in der Kälte bei Luftzutritt gelöst. Wie zu erwarten, enthielt die Lösung kein Chromochlorid, nur Chromichlorid und freie Säure. Zu 20 cc dieser sauren Chromichloridlösung, die sich in einem mit Bunsenventil, Zuleitungsrohr für Kohlensäure und Gasableitungsrohr armierten Kolben befanden, wurde in der Kälte feinst gepulvertes Chrommetall eingetragen, und nachdem schon vorher durch Zusatz von etwas fester Soda eine Kohlensäure-Atmosphäre erzeugt worden war, wurde weiterhin während der Reaktion ein rascher Strom von Kohlensäure durchgeleitet. Die reingrüne Farbe der Lösung ging schon nach wenigen Minuten in blaugrün über. Nach zehn Minuten wurde das Bunsenventil geschlossen, das bis dahin verschlossene Gasableitungsrohr aber geöffnet. Dieses Rohr mündete luftdicht in

[1]) Dass das sekundär gebildete Chromochlorid, wenn es einmal von der Anode weg diffundiert ist, sich tertiär doch wieder oxydiert, vermag die Auflösungsgeschwindigkeit in erster Annäherung nicht zu beeinflussen, da für diese nur die der Anode zunächst liegenden Schichten der Anodenflüssigkeit in Betracht zu ziehen sind.

einem zweiten mit Natriumacetatlösung zur Hälfte gefüllten Kölbchen, dessen Inhalt ebenfalls durch ein Bunsenventil vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt war. Der Kohlensäurestrom drückte die blaugrüne Lösung hinüber in das Natriumacetatkölbchen; der entstehende rotviolette Niederschlag bewies, dass sich reichlich Chromochlorid gebildet hatte. Metallisches Chrom ist somit imstande, Chromichlorid zu Chromochlorid zu reduzieren.

Derselbe Versuch wurde auch in siedender Chromichloridlösung durchgeführt. Hier wurde die siedende Lösung nahezu rein blau und gab, als sie mittelst Kohlensäure in einem ähnlichen Apparat in Natriumacetatlösung hinübergepresst wurde, ebenfalls einen reichlichen rotvioletten Niederschlag. Mithin ist metallisches Chrom befähigt, Chromichlorid in saurer Lösung zu Chromochlorid zu reduzieren, nach der Gleichung:

$$2\,\overset{III}{Cr}\,Cl_2 + Cr = 3\,\overset{II}{Cr}\,Cl_2 \qquad 5)$$

Da diese Gleichung auch bei Siedetemperatur gilt, so ist sie von grösster Bedeutung für die Elektrolyse siedender Alkalichloridlösung unter Verwendung einer Chromanode.

§ 9.

Der mittlere Reaktionsverlauf bei Siedetemperatur lässt sich durch die bereits aufgeführten Gleichungen 3), 4) und 5) vollständig darstellen.

Nehmen wir an, zunächst bilde sich, wie bei Zimmertemperatur, auch bei Siedetemperatur Chromsäure:

$$\overset{VI}{Cr} + 3\,H_2O + 6\,Cl = \overset{VI}{Cr}\,O_3 + 6\,HCl \qquad 3)$$

$$\overset{VI}{Cr}\,O_3 + 6\,HCl = \overset{III}{Cr}\,Cl_3 + 3\,Cl + 3\,H_2O \qquad 4)$$

$$2\,\overset{III}{Cr}\,Cl_3 + Cr = 3\,\overset{II}{Cr}\,Cl_2 \qquad 5)$$

Ob sich bei Siedetemperatur auch noch durchweg primär Chromsäure nach Gleichung 3) bildet, oder ob hier die Hauptmenge des Chroms sogleich nach 4) in Chromichlorid übergeführt wird, ändert an unserem Hauptresultat nichts. Denn das sekundär oder primär gebildete Chromichlorid wird sofort von der Chromanode selbst zu Chromochlorid reduziert. Nach Gleichung 3), die für Zimmertemperatur unter allen Umständen gilt, kommt auf sechs übergeführte Chloratome bloss ein gelöstes Chromatom. Nach Gleichung 5), die unter allen Umständen für den bei der Siedetemperatur sich abspielenden Anodenprozess gilt, kommen auf sechs übergeführte Chloratome drei gelöste Chromatome. Die Auflösung der Anode erfolgt somit genau dreimal rascher bei Siedetemperatur, wie bei Zimmertemperatur.

Damit ist aus den chemischen Reaktionsbedingungen erklärt, warum das Auflösungsäquivalent des Chroms in siedender Alkalichloridlösung genau dreimal so gross ist, als das bei Zimmertemperatur.

IV. Hittorfs „Experimentum crucis".

§ 1.

Nun einen anderen ebenso wichtigen Punkt in Hittorfs zweiter Publikation.[1]) Er will im folgenden einen entscheidenden Schlag gegen die Oxydationstheorie führen: Er beschreibt zum erstenmal einen Fall von Passivierung, wo kein Sauerstoff dabei sein kann, mithin die Annahme einer Oxydschicht widersinnig ist. Chrom wird als Kathode in Jodwasserstoffsäure aktiviert und löst sich dabei zu Chromsalz. Der Strom wird umgekehrt und nun tritt nicht etwa Chromat, sondern freies Jod an der nunmehr zur Anode gemachten Chromelektrode auf. Die Anode kann nicht mehr wie bisher das Jod binden, weil sie passiv geworden ist. Lassen wir Hittorf selbst zu Worte kommen:[2])

„Da Jod nie Wasser zersetzt, da die Lösung von HJ auch ganz frei vom Sauerstoff der Luft ist, so fehlt Sauerstoff, der eine Oxydhaut veranlassen könnte, hier vollständig. Auch geht das Chrom aus diesem Prozess nach der Abspülung ohne Gewichtsveränderung und ebenso metallglänzend hervor, wie es anfangs war. Irgend eine unbekannte in Wasser unlösliche Jodverbindung des Chroms ist nicht vorhanden und kann die Inaktivität nicht bedingen. Hier dürfte daher ein „experimentum

[1]) Phys. Chem. Z. XXX., S. 481 u. f.

[2]) l. c., S. 486.

crucis“ zu Gunsten meiner Auffassung endgültig gewonnen sein.“

§ 2.

Zunächst ist dazu zu bemerken, dass Hittorf nicht angibt, ob die angewandte Spannung wirklich unter der Zersetzungsspannung des Wassers liegt; nur dann wäre jedes Auftreten von Sauerstoff-Anionen undenkbar[1]). „Da Jod nie Wasser zersetzt“, dies ist der springende Punkt; auf dieser Basis beruht Hittorfs Beweis. In der Literatur finden sich widersprechende Angaben, Dammer gibt in seinem Handbuch der anorganischen Chemie[2]) an, es geschehe dies in geringer Menge; dies genügt aber, um Hittorfs Beweis zu entkräften.

Um sicher zu gehen, blieb mir nichts anderes übrig, als mich durch den Versuch selbst zu überzeugen. Zunächst konnte ich feststellen, dass sowohl im Sonnenlicht als im zerstreuten Tageslicht im Wasser suspendirtes Jod sehr wohl nachweisbare Mengen von Jodwasserstoff bildet, also Wasser zersetzt. Es wäre auch thermochemisch sehr unwahrscheinlich, dass die Reaktion

$$2\,HJ + O \rightarrow H_2O + J_2$$

absolut nur in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung vor sich gehen sollte.

Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung zerfällt bekanntlich rasch unter dem Einfluss von spurenweise in H_2O gelöstem O zum Teil in Jod und Wasser. Diese Reaktion strebt einem Gleichgewicht zu; für ein solches

[1]) Dass tatsächlich bei genügender Spannung und genügender Verdünnung eine Jodkaliumlösung bei der Elektrolyse Spuren von freiem Sauerstoff liefert, ergibt sich nach Versuchen von Lewin (Dissertation, Berlin 1898, sowie nach solchen von Förster und Gyr (Elektrochem. Zeitschr., Bd. IX. März 1903).

[2]) Dammer, Handb. der anorg. Chemie, Bd. I, S. 553.

müsste für eine gegebene Temperatur t die Beziehung gelten,

$$K_t = \frac{C_J \cdot C_{H_2O}}{C^2_{HJ} \cdot C_O}$$

wobei C_x die Konzentration der Molekülgattung x bedeuten möge. Nach diesem selben Gleichgewicht müsste auch die inverse Reaktion

$$2\,HJ + O \leftarrow H_2O + J_2$$

konvergieren.

Um ganz sicher zu gehen, musste nachgewiesen werden, dass die postulierte Reaktion

$$2\,HJ + O \leftarrow H_2O + J_2$$

auch im Dunkeln vor sich geht, also nicht an strahlende Energie als wirksames Agens gebunden ist. Dies zu erweisen, gelang mir durch die folgenden Versuche. Wenn ich bei Beschreibung der rein chemisch-analytischen Details ausführlicher verweile, so geschieht dies im Hinblick auf die Wichtigkeit, die Hittorf gerade diesem, seinem „experimentum crucis" beilegt. Für die angewandten Methoden verweise ich auf die Lehrbücher der analytischen Chemie.

§ 3.

Nun die Versuche: ca. 1 g. reinstes, erst mit KJ, und dann noch für sich frisch sublimiertes Jod wurde im Dunkeln mit etwa 100 cc reinstem destilliertem Wasser[1]) ca. 10 Minuten geschüttelt. Die abdekandierte braune, klare Flüssigkeit war als Lösung von Jod in Wasser anzusehen, und wurde aufs vollkommenste vor Licht geschützt in einer Platin-Schale im Exsikkator aufbewahrt, nachdem schon die bisherigen Operationen

[1]) Das verwendete Wasser war reinstes destilliertes Wasser, das schliesslich nochmals aus einer Platinretorte destilliert worden war.

teils völlig im Dunkeln, teils beim Licht einer Dunkelzimmerlampe vorgenommen worden waren. Eine sogleich zur Kontrolle aus der Lösung herauspipetierte Probe enthielt keine Spur von Jodwasserstoff; anders eine solche, die nach 24 stündigem Stehen aus der im Dunkeln aufbewahrten Lösung entnommen wurde. Zum Nachweis der Jodwasserstoffsäure wurde zunächst durch wiederholtes Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff[1]) alles freie Jod aus der Lösung entfernt, und dies so lange fortgesetzt, bis der letzte zur Extraktion verwandte Wachsschwefelkohlenstoff absolut keinen Stich ins rötliche mehr zeigte und beim Schütteln mit Stärkelösung diese nicht mehr färbte. Die nunmehr nach Entfernung des freien Jods zurückbleibende Flüssigkeit musste entweder reines Wasser oder eine sehr verdünnte Lösung von Jodwasserstoff sein. Die fragliche Flüssigkeit gab, nach dem Eindampfen bis zu $^1/_2$ des Volumens mit Silbernitrat sogleich einen gelben im Licht sich bräunenden Niederschlag.

Der fragliche Halogen-Silber-Niederschlag wurde mit Ammoniak ausgewaschen. Das Filtrat ergab in der Platin-Schale verdampft keinerlei Rückstand, mithin bestand der Niederschlag aus reinem Ag J. Das angewandte Jod war also völlig frei von Chlor und Brom.

Aus dieser Reaktion geht hervor, dass die Lösung von Jod in Wasser nach 24 stündigem Stehen im Dunkeln deutlich nachweisbare Mengen von Jod-Wasserstoff enthielt. Dass sich dieser erst während des Stehens gebildet hatte, folgt daraus, dass die Lösung beim Beginn des Versuches keinen Jodwasserstoff enthielt, wie der blinde

[1]) Der angewandte Schwefelkohlenstoff hatte 48 Stunden über metallischem Quecksilber gestanden zur Entfernung allfalsig vorhandener Mercaptane; schliesslich war er noch über Paraffin destilliert worden.

Versuch mit einer gleich zu Anfang entnommenen Probe bei der analog durchgeführten Analyse zeigte.

§ 4.

Die gebildete Jodwasserstoffmenge lässt sich auch durch Titration des nach längerem Stehen im Dunkeln in freiem Zustand vorhandenen Jods quantitativ bestimmen.

Einige Gramm Jod wurden etwa 10 Minuten mit 1 Liter Wasser im Dunkeln geschüttelt. Die Jodlösung wurde zur einen Hälfte sofort mit $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfat titriert; je 200 cc brauchten 10,0 und 10,2 also im Mittel 10,1 cc $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfat. Der andere Teil der Jodlösung wurde in einer verstopften Flasche aus Jenenser-Glas im Dunkeln bei etwa 10° stehen gelassen. Die Flasche war vorher acht Tage lang mit einer Lösung von Phenolphtaleïn gefüllt gewesen; da das Phenolphtaleïn absolut nicht gefärbt wurde, kann die Bildung des HJ unmöglich durch eine allfalsige alkalische Reaktion des Glases bedingt worden sein.

Nach acht Tagen brauchten 200 cc der Jodlösung nur noch 8,9 cc $^1/_{100}$ Thiosulfat statt der 10,1 wie vorher. Die Thiosulfatlösung wurde jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauch auf eine $^1/_{100}$ Normal-Bichromatlösung eingestellt.

Die Rechnung ergibt, dass 11,9% des gelösten freien Jodes innerhalb acht Tagen sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu HJ verbunden haben.

Damit ist Hittorfs „experimentum crucis“ widerlegt und wie vorher kann man den status quo der Passivitätsfrage wie folgt charakterisieren:

Es gibt keinen Passivierungsprozess, der sich nicht als Oxydationsprozess deuten liesse, und keinen Aktivierungsvorgang, bei dem nicht

Reduktion die Ursache des Aktivwerdens sein könnte.

§ 5.

Als Hauptgrund dafür, dass die Passivität nicht durch Oxydschichten bedingt sein könne, wurde und wird immer wieder angeführt, dass das passive Metall gerade so blank sei wie das aktive. Jetzt, nachdem die Existenz von Schichten optisch sicher nachgewiesen, ist es nicht uninteressant zu untersuchen, ob nicht auch an Elektroden, die aus Metallderivaten statt aus Metall bestehen, Schichten erzeugende chemische Prozesse stattfinden, und diese Schichten sich doch dem Auge nicht verraten.

Als Versuchsobjekt dienten mir Stäbchen von geschmolzenem Bleibromid; dieses Salz sieht aus wie altes, poliertes Elfenbein.

Das Bleibromid leitet die Elektrizität so gut, dass sich solche Stäbchen sehr wohl als Elektroden verwenden lassen. Eines der Stäbchen zeigte erst eine Potentialdifferenz von + 0,15 Volt gegen Pt. Nachdem es einige Minuten einem Strom von 0,1 Ampères als Anode gedient hatte, also einer Oxydationswirkung ausgesetzt gewesen war, zeigte es nunmehr eine Potentialdifferenz von + 0,48 Volt. Seine Oberfläche sah trotzdem nunmehr genau so aus wie vorher und doch war sie chemisch angegriffen und nicht bloss mit O beladen, wie der Sinn der Änderung der Potentialdifferenz bewies.

Analog wirkte eine Lösung von Chinon in Benzol wie folgender Versuch zeigt:

Ohne Behandlung:	+ 0,11 Volt
in Chinonlösung gekocht:	+ 0,48 Volt.

Auch hier war absolut keine Änderung im Aussehen der Oberfläche eingetreten.

Weiterhin wurden anodisierte Stäbchen von Bleibromid kathodisiert; die Messung der Potentialdifferenz ergab eine deutliche Abnahme.

Ohne Behandlung:	+ 0,15 Volt
anodisiert:	+ 0,48 Volt
kathodisiert:	+ 0,34 Volt.

Abgesehen von ein paar grauen Punkten war die Oberfläche intakt geblieben.

Man sieht, auch hier tritt elektromotorische Permutation ein, nur bewirken hier die Oxydationsmittel eine positive, die Reduktionsmittel eine negative Verschiebung; also genau umgekehrt wie bei den sog. Passivitätserscheinungen bei Metallen. Da die Oberfläche keine sichtbare Veränderung zeigt, wäre man hier gerade so gut berechtigt, wie bei Metallen, verschiedene elektromotorische Zustände anzunehmen, je nach der Stellung, die dem einen oder anderen Bleibromidstäbchen in der Spannungsreihe zukommt. Mit Hittorf müssten wir annehmen, dass das Bleibromid in zwei verschiedenwertigen Zuständen vorkäme; beim Übergang von einem zum anderen Zustand müsste sich nach der Hittorfschen Auffassung die Valenz der einen Komponente, also etwa die des Bleis, ändern. Ändert sich aber die Valenz des Bleis, so muss entweder ein Teil des Bleis oder ein Teil des Broms in Freiheit gesetzt werden. Wir hätten so auch nach der Hittorfschen Theorie eine chemische Veränderung als Ursache der elektromotorischen Permutation.

Dies eine Beispiel mag genügen, um zu zeigen, zu welchen Konsequenzen eine weitere Anwendung der genannten Theorie führt.

V. Die Passivität des Chroms nach der Faradayschen Theorie.

§ 1.

Nach Faraday u. a. wäre die Ursache der Passivität in einer Schicht von Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 zu suchen. Dass das passive Eisen von einer schlechtleitenden Oxydschicht bedeckt sei, hat noch kein Vertreter der Faradayschen Anschauungen angenommen. Gerade das Fe_3O_4 hat als Mineral (Magneteisenstein) die physikalischen Eigenschaften eines Schwermetalles. Es ist u. a. stark paramagnetisch und ein guter Leiter der Elektrizität.

Übertragen wir Faradays Theorie auf das Chrom, so kommen wir hier zu der Annahme, dass eine Schicht von Chromichromat sich bei allen[1]) Passivierungsprozessen auf der Oberfläche des Chroms bildet und gewissermassen die Natur des Chroms durch seine chemischen Eigenschaften maskiert.

Chromichromat (Cr_2O_3) CrO_3 ist nach Wöhler[2]) ein chokoladebrauner Körper von ganz auffälliger Unlöslichkeit. Er ist von wenig konstanter Zusammensetzung, da er nach Kopp[3]) leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und auch leicht solchen wieder verliert. Er ist ein wirkliches Chromat des dreiwertigen Chroms. Durch Liegenlassen

---

[1]) Ausgenommen beim Passivieren mit Salpetersäure. (Vgl. S. 55 u. ff.)

[2]) Dammer, Bd. III, S. 531.

[3]) Bulletin de la societé industrielle de Mulhouse, Août 1865.

an der Luft wächst bald sein Sauerstoffgehalt, als wie wenn ein Teil des basischen Chroms in Chromsäure verwandelt würde, bald verliert er freiwillig Sauerstoff und bildet Gemenge von basischen Chromichromaten.

§ 2.

Eben dieses Chromichromat bildet sich, wenn eine siedende Alkalichloridlösung mit Chromanode längere Zeit elektrolysiert wird. Das so hergestellte Präparat wurde ausgewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies Präparat glich genau dem von Wöhler auf trockenem Wege dargestellten, war unlöslich in Säuren, glich in Korn und Farbe genau geriebener Chokolade und war stark magnetisch; Chromichromate von anderen Zusammensetzungen als die angegebene, z. B. $(Cr_2O_3)_2CrO_3$ sind ebenfalls magnetisch. (Vergl. Gmelin-Kraut, Lehrbuch der Chemie.[1]) Das fragliche Prägarat enthielt wie die Analyse ergab, ausser CrO_3 und Cr_2O_3 noch etwas Kali, überdies auch Wasser. Eine quantitative Bestimmung des letzteren wurde nicht durchgeführt, da der Körper ausser Wasser beim Erhitzen auch nicht direkt messbare Mengen von Chromat-Sauerstoff verlor. Zur Ermittlung des Gehalts an disponiblem Sauerstoff resp. CrO_3 wurden ca 0,4 g Substanz mit 5 cc HCl, 4 g festem KJ und 10 cc Wasser im zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefülltem Rohr im Schiessofen erhitzt. Nachdem das Rohr während sechs Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt gewesen war, wurde die ausgeschiedene Jodmenge und damit der disponible Sauerstoff in bekannter Weise mit einer $^1/_{100}$-Thiosulfatlösung durch Titration bestimmt. Das gesamte Chrom der Verbindung wurde als Cr_2O_3, das Alkali als K_2SO_4 gewogen.

[1]) Gmelin-Kraut, Bd. II, 2, S. 291.

Gefunden:

CrO_3	31,71 %
Cr_2O_3	42,10 %
K_2O	3,49 %.

Aus diesen Daten ergibt sich die Formel des auf elektrolytischem Wege hergestellten Chromichromats zu

$$8\,(Cr_2O_3)\,CrO_3 + K_2\,CrO_4.$$

Da hier mit Chromanode in heisser KCl-Lösung sich wirklich das gewöhnliche Chromichromat bildet, darf es nicht mehr befremden, wenn wir im folgenden die Annahme, dass passives Chrom mit einer Schicht des gutleitenden Chromichromates bedeckt sei, weiterhin sicher zu stellen versuchen.

§ 3.

Nunmehr galt es, die Löslichkeit des Chromichromates in Alkalichlorid zu untersuchen, da nach der Faradayschen Passivitätstheorie das Aktivwerden des Chroms in siedender Alkalichloridlösung (ohne Strom) nur auf einer Zerstörung der anhaftenden Chromichromatschicht beruhen kann.

Eine gewogene Menge (ca 0,2 g) Chromichromat wurden in 100 cc Normal-Chlornatriumlösung gegeben. Nach 48 Stunden war die überstehende Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt. Es hatte sich somit ein Teil des suspendierten Chromichromates mit der Chlornatriumlösung umgesetzt. Die als solche in Lösung gegangene Chromsäure wurde wie bei den früheren Chromsäurebestimmungen durch Titration mit $^1/_{100}$ Normal-Thiosulfat ermittelt. Die fragliche Lösung wurde mit 10 cc HCl und 10 cc einer ca. $^1/_5$ normalen KJ Lösung versetzt. Die Titration wurde ohne Indikator ausgeführt; sie erforderte 3,6 cc $^1/_{100}$ Thiosulfatlösung.

Ungefähr dieselbe Substanzmenge brauchte (umgerechnet auf die Substanzmenge des ersten Versuchs) nach halbstündigem Kochen in 100 cc Normal-Lösung nunmehr 14,6 cc $^1/_{100}$ Thiosulfatlösung. Dies ergibt unter Berücksichtigung der 48 Stunden in der Kälte im Gegensatz zu $^1/_2$ Stunden Kochens, dass Chromichromat von siedender Kochsalzlösung rund 400 Mal rascher angegriffen wird als von kalter. Damit ist erklärt, warum ein passives mit der postulierten Chromichromatschicht bedecktes Chrom in einer siedenden Alkalichloridlösung aktiv wird, nicht aber in kalter. Das ganze Verhalten des Chromichromats in Alkalichlorid ist deshalb merkwürdig, weil Chromichromat nur äusserst schwer löslich ist und z. B. selbst von kalter verdünnter Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird.

§ 4.

Zu Gunsten dieser meiner Wiederaufnahme der Faradayschen Theorie lassen sich folgende Punkte anführen:

1. Chromichromat erklärt durch seine Unlöslichkeit in kalter und seine Löslichkeit in heisser Alkalichloridlösung das Aktivwerden von Chrom in einer siedenden Lösung von Alkalichlorid.

2. Chromichromat erklärt durch seine Unlöslichkeit in Säuren die Unlöslichkeit des passiven Chroms.

3. Als eine Chromatverbindung kann es durch Reduktionsmittel, auch durch sehr schwache, zerstört werden, z. B. beim Kochen in Benzol, Anthracen etc.

4. Chromichromat ist in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslich, ebenso in konzentrierten und in verdünnten Sauerstoffsäuren sowohl bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur, widersteht es doch selbst kalter Fluorwasserstoffsäure. In siedender mässig kon-

zentrierter Chlorwasserstoffsäure löst es sich dagegen ziemlich leicht unter Chlorentwickelung. Letzterer Umstand beweist, dass die Chromsäure beim Auflösen reduziert wird.

Dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie Chromichromat, zeigt das passive metallische Chrom: auch hier Unlöslichkeit in kalter Chlorwasserstoffsäure, ebenso in Sauerstoffsäuren bei niedriger und bei erhöhter Temperatur. Dagegen ist passives Chrom gerade so gut wie Chromichromat löslich in siedender, mässig konzentrierter Chlorwasserstoffsäure.

5. Chromichromat nimmt nach Kopp[1]) ebenso leicht Sauerstoff auf, wie es solchen abgibt; damit erklärt sich, warum Chrom stets in einem „mittleren Zustand angetroffen wird", wie Hittorf sich ausdrückt.

Hier liegt zugleich eine Erklärungsweise vor für das sonst so rätselhafte Verhalten des Chroms, welches unter dem Einfluss der chemischen Agentien beim absichtlichen Aktivieren und Passivieren seine Stellung spontan bald mit dem Platin bald mit dem Kupfer tauscht, und doch andererseits unter dem Spiel atmosphärischer Einflüsse launenhaft jeden beliebigen Platz in der Spannungsreihe sich wählt.

§ 5.

Zum Schluss dieses Abschnittes möchte ich noch zu zeigen versuchen, wie Beobachtungen von Berzelius, die Hittorf[2]) zu Gunsten seiner Theorie anführt, bei richtiger Würdigung aller begleitenden Umstände im Gegenteil mehr als anderes zu Gunsten von Faradays

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Août 1865.

[2]) Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. XXX, S. 507. (1899).

Auffassung sprechen. In dem Aufsatze über die Allotropie einfacher Körper[1]) beschreibt Berzelius zwei allotrope Modifikationen des Chroms und äussert sich dabei wie folgt: „Das Chrom dagegen (im Gegensatz zu dem nur in einer Modifikation auftretenden Antimon) zeigt ein besonders aufklärendes Verhältnis. Es ist bekannt, dass das Chrom, reduziert mit Kohle, in sehr hoher Temperatur ein hellgraues Metall gibt, welches weder durch Glühen noch durch Kochen mit Königswasser aufgelöst oder oxydiert werden kann. Es ist nur die Behandlung mit Flusssäure oder das Brennen mit Kali unter Zutritt der Luft oder mit Salpeter, wodurch es wieder auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann, welchen wir mit Crβ[2]) bezeichnen können.

Wenn man dagegen ein von Wasser und Oxyd freies Chromchlorid mit Kalium reduziert, so erhält man ebenfalls ein graues pulverförmiges Metall, welches zwar nicht durch kochendes Wasser oxydiert werden kann, sich aber zwischen 200° und 300° entzündet und mit grosser Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, sich auch mit rascher Gasentwicklung in Salzsäure löst. Dies ist dann Crα."

Insofern gebe ich Hittorf[3]) vollkommen recht, dass Crα mit dem aktiven, Crβ mit dem passiven Chrom identisch ist. Trotzdem handelt es sich nicht um allotrope Modifikationen, sondern das Crβ ist, wie sich aus Berzelius' eignen Angaben ergibt, ein mit einer Schicht von Chromichromat überzogenes gewöhnliches Chrom. Bei der Reduktion mit Kohle im Gebläseofen (zu Ber-

[1]) Pogg. Annalen 61, S. 8.

[2]) Aus dem Zusammenhang ergibt sich, dass der „ursprüngliche Zustand" Crα und nicht Crβ ist.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. XXX. S. 507.

zelius' Zeit hatte man bekanntlich noch keine andern Heizapparate) lässt sich nicht vermeiden, dass Sauerstoff an die Oberfläche des soeben reduzierten Chrommetalles tritt. Es handelt sich also um eine Reduktion mit gleichzeitigem beschränkten Sauerstoffzutritt bei Weissglühhitze, also die denkbar günstigsten Bedingungen zur Bildung von Chromichromat. Dieses unter solchen Umständen hergestellte Metall Cr_3 war in Königwasser unlöslich, Chromichromat ebenfalls. Durch Brennen mit Kalihydrat bei Luftzutritt, ebenso beim Schmelzen mit Salpeter wurde das Cr wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt. Chromichromat löst sich bei längerem Kochen in Kalilauge, die abdekantierte orange gefärbte Kalilauge gibt die Reaktionen der Chromsäure. Passives Chrom wird, wie schon oben erwähnt, bei längerem Kochen in Kalilauge aktiv, wenn auch nie so stark wie bei Anwendung von Alkalichlorid, was übrigens chemisch leicht zu verstehen ist.

Aus den oben angeführten Gründen erscheint es mir erwiesen, dass das von Berzelius durch Reduktion mit Kohle bei Weissglut gewonnene Chrommetall keine zweite allotrope Modifikation darstellt, wie Hittorf glaubt, sondern gerade so gut wie Hittorfs passives Chrom ein mit einer dünnen Schicht von Chromichromat überkleidetes Chrom war. Dass es grade im passiven Zustand auftrat, rührt bloss von der Art der Darstellung her. Ein von Wasser und Oxyd freies Chromichlorid, welches von Berzelius mit Kaliummetall reduziert wurde, löste sich mit rascher Gasentwicklung in Salzsäure (bei Normaltemperatur), war also aktiv.

Die Reduktion mit Kaliummetall gelingt natürlich nur im wohlverschlossenen Tiegel bei sorgfältigem Abschluss des Luftsauerstoffs. Wasser und Oxyd wurden von vornherein ausgeschlossen, es lag also gar keine

Möglichkeit vor, dass sich Chromichromat hätte bilden können. Die Reduktion geht mutmasslich nach folgender Gleichung vor sich:

$$Cr\,Cl_3 - 3\,K = Cr - 3\,K\,Cl.$$

Man sieht auch, wenn sich trotz aller Vorsicht dennoch Spuren von Chromichromat gebildet hätten, so müssten sie durch das geschmolzene Chlorkalium sofort gelöst worden sein. Das Berzelianische Cr_2 ist somit unter Bedingungen entstanden, welche Chrom von jeder beliebigen Provenienz intensiv aktiv machen müssten, wird es doch nach dieser Methode der Einwirkung von schmelzendem Alkalichlorid ausgesetzt. Ich muss gestehen, es erscheint mir schwer verständlich, wieso es Hittorf entgehen konnte, dass ein nach seiner eigenen Methode dem Schmelzen in Alkalichlorid allerdings unabsichtlich aktiviertes Chrom selbstverständlich aktiv werden muss, und dass somit alle Deutungsversuche am Chemismus des Reduktionsprozesses, und nicht, beispielsweise am Vergleich der verschiedenen Reaktionstemperaturen — hier höchste Weissglut, dort schwache Rotglut — anzusetzen haben.

VI. Theorie der Passivierung durch Salpetersäure.

§ 1.

Wie stellen wir uns aber nunmehr zu den optischen Resultaten Michélis, die bis dahin als Beweis für die Hittorfsche Theorie galten? Wieso erklärt es sich, dass wir einerseits in Übereinstimmung mit Michéli den Haupteinfallswinkel eines mit Salpetersäure passivierten Spiegels identisch mit dem eines aktiven Spiegels gefunden haben?

Schon im II. Teil meiner Arbeit (S. 23) habe ich die Vermutung geäussert, es dürfte beim Passivieren mit Salpetersäure die Ursache der Passivität in einer absorbierten Schicht von Stickstoffdioxyd zu suchen sein. Eine völlig analoge Theorie wurde seinerzeit von Mousson[1]) aufgestellt; er sah bei einem in Salpetersäure passivierten Eisen die Ursache der Passivität in einer Schicht von Stickstoffoxyd NO. Ich möchte die Moussonsche Theorie für den speziellen Fall der Passivierung mit Salpetersäure auf das Chrom übertragen. Nur würde ich es für richtiger halten, anzunehmen, die fragliche Schicht bestehe in der Hauptsache aus dem beständigeren NO_2, statt aus dem so sehr oxydablen NO.

[1]) Vgl. Wiedemann, Elektrizitätslehre (3. Aufl.), Bd. II, S. 812 u. ff.

Ich werde deshalb im folgenden der Kürze halber immer von absorbiertem Stickstoffdioxyd sprechen, wobei man natürlich ebensogut an ein Gemisch verschiedener Stickstoffoxyde denken kann. Einen gewichtigen Grund zu Gunsten meines Versuches, die sogenannte Moussonsche Theorie in allerdings etwas veränderter Form wieder aufzunehmen, bildet das Folgende. J. Ferée[1]) fand, dass ein aus dem Amalgam gewonnenes Cr schon bei gewöhnlicher Temperatur begierig grosse Mengen von Sauerstoff, Stickstoff und, was für uns hier wichtig, auch von Stickstoffdioxyd absorbiert. War wirklich NO_2 hier das passivierende Agens, so musste es mit den Mitteln, die heute der analytischen Chemie zu Gebote stehen, auch möglich sein, diese Verbindung wenigstens qualitativ nachzuweisen. Folgende Versuche sollten die Frage entscheiden: 3 Stücke Chrom wurden in siedender NaCl-Lösung aktiviert und durch 24stündiges Liegenlassen in roter, rauchender Salpetersäure passiviert, alles genau wie oben die Chromspiegel zur optischen Prüfung vorbereitet worden waren. Die 3 Chromlamellen wurden nun aufs sorgfältigste mit immer neuen Mengen Wasser abgespült und das so lange, bis keinerlei Stickstoffdioxyd oder salpetrige Säure mehr sich durch Bildung von Azofarbstoff verriet.

§ 2.

Die Prüfung wurde so geleitet, dass versuchsweise mit dem fraglichen Waschwasser eine Lösung von α-Naphthylamin diazotiert und das Produkt in saurer Lösung mit Sulfanilsäure gekuppelt wurde. Die 3 Chromstücke, deren letzte Waschwasser nun vollkommen frei

[1]) C. Rend, Tome 71, S. 822. 1895.

von NO_2 resp. HNO_2 waren, wurden je mit 15 cc Wasser einzeln in verschlossene Fläschchen gegeben und so in einem von NO_2- und N_2O_3-Gas völlig freien Raum während zwölf Stunden bei etwa $+5^0$ stehen gelassen. Während dieser Zeit war in allen drei Proben reichlich NO_2 aus den Poren des Metalls heraus diffundiert und verriet sich nunmehr durch die Bildung von Azofarbstoff. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig drei andere in NaCl aktivierte Chromstücke ebenfalls einzeln je in 15 cc Wasser in verschlossenen Fläschchen zwölf Stunden lang stehen gelassen; diese drei Proben waren sämtlich nicht imstande, eine Färbung des zu diazotierenden Gemisches hervorzurufen.

Mithin glaube ich mit Recht schliessen zu dürfen, dass ein mit Salpetersäure passiviertes Chrom in Übereinstimmung mit den optischen Untersuchungen von Michéli und dem Verfasser nicht mit einer anders brechenden festen Schicht (gleichviel ob Metall oder Oxyd) bedeckt sein kann; hier ist das passivierende Agens okkludiertes NO_2-Gas.[1]) Daraus erklärt sich:

1. Warum der Absorptionskoeffizient beim Passivieren in HNO_3 wächst; denn wie schon erwähnt, absorbierte NO_2 u. a. auch gelbes Licht sehr stark.

2. Dass sich der Brechungsindex des Metalles um keinen messbaren Betrag ändert, da ja die Brechnungsindices aller Gase gegen Luft sehr nahe gleich der Einheit sind.

3. Da NO_2-Gas (wie übrigens jedes Gas) gegen Pt stark negativ ist, erklärt sich, warum ein mit NO_2 passiviertes Chrom gegen Pt und somit auch gegen ein mit

[1]) Eventuell ein Gemisch verschiedener Stickstoffoxyde.

anderen Agentien passiviertes Chrom (welches ja nach den optischen Untersuchungen mit einer anders brechenden Schicht bedeckt sein muss), eine ebenso grosse negative Potentialdifferenz besitzt, wie etwa gewöhnliches passives Chrom gegen aktives Chrom.

VII. Resultate der vorliegenden Arbeit.

Fassen wir nochmals kurz die erhaltenen Resultate zusammen:

1. Alle bisher bekannten, sowie einige in dieser Arbeit neu aufgeführten Passivierungsprozesse lassen sich als Oxydationsprozesse, alle Aktivierungsprozesse dagegen als Reduktionsprozesse deuten.

2. Die von Hittorf als Beispiel einer Passivierung ohne Auftreten von Sauerstoff erwähnte Anodisierung von Chrom mit Jodwasserstoffsäure liefert keinen Gegenbeweis gegen Faraday, da die Annahme Hittorfs, dass Jod unmöglich aus Wasser Sauerstoff abscheiden könne, nicht stichhaltig ist, weil Jod selbst im Dunkeln bei Zimmertemperatur das Wasser in messbarer Menge zersetzt.

3. Eine anscheinende Anomalie in der Intensität der aktivierenden Wirkung der Homologen des Benzols ist nach der Hittorfschen Theorie nicht zu erklären; sie erscheint aber im Lichte der Faradayschen Anschauungen als eine notwendige Folgerung der Oxydationstheorie. (Vgl. I. Teil, S. 8, u. f.)

4. Die optischen Konstanten des Chroms ändern sich parallel mit der elektromotorischen Permutation um sehr wohl messbare Beträge; aus dem Sinn der Änderung ergibt sich, dass die vorhandene Deckschicht aus einem Material besteht, das optisch dünner ist als Chrommetall.

5. Die verschiedenen Auflösungsäquivalente des Chroms in Alkalichlorid erklären sich daraus, dass die an der Anode als sekundäres Produkt auftretende Salzsäure wohl bei Siedetemperatur der Lösung, nicht aber schon bei Zimmertemperatur imstande ist, eventuell entstehende Chromsäure zu zerstören.

6. Die zunächst durch die kochende, verdünnte Chlorwasserstoffsäure der Anodenflüssigkeit zu Chromichlorid reduzierte Chromsäure wird durch das metallische Chrom der Anode weiter zu Chromochlorid reduziert, da nach den Untersuchungen im III. Teil § 8 Chromichlorid durch metallisches Chrom bei jeder Temperatur leicht zu Chromochlorid reduziert wird.

7. Die Äquivalenzverhältnisse der in dem in zwei Stufen vor sich gehenden Reduktionsprozesse der Chromsäure in Reaktion tretenden Molekülgattungen bedingen, dass sich die Chromanode in siedendem Alkalichlorid (wie das Hittorf beobachtet hatte), genau dreimal so rasch löst als in kalter.

8. Der Verfasser nimmt, um die Faradaysche Theorie für den vorliegenden Fall schärfer zu präzisieren, an, dass die passivierende Schicht aus Chromichromat $(Cr_2O_3)CrO_3$ bestehe. Aus den chemischen Eigenschaften dieses Körpers, der übrigens auch bei der Elektrolyse einer siedenden Alkalichloridlösung mit Chromanode in wägbaren Mengen entsteht, erklären sich sowohl die elektromotorischen, als die chemischen Eigenschaften des passiven Chroms.

9. Unter Festhaltung dieser Hypothese erklärt sich auch das bis dahin absolut rätselhafte Aktivwerden des Chroms in kochender Alkalichloridlösung.

10. Ein mit Salpetersäure passiviertes Chrom kann nach den übereinstimmenden Resultaten Michélis und des Verfassers nicht mit einer Schicht bedeckt sein,

deren Brechungsexponent wesentlich von dem der Luft verschieden sein könnte. Nach den optischen Messungen des Verfassers ändert sich beim Permutieren zwar nicht der Haupteinfallswinkel, wohl aber das Hauptazimuth und zwar in dem Sinne, dass ein mit Salpetersäure passivierter Spiegel Natriumlicht weit stärker absorbiert als ein aktiver. Verfasser schliesst, dass hier in diesem speziellen Fall das passivierende Agens in absorbiertem NO_2-Gas zu suchen sei. Dieses NO_2-Gas diffundiert tatsächlich aus einem mit HNO_3 passivierten Chromstück heraus und verrät sich durch Bildung von Azofarbstoff.

11. Nach dieser Stickstoffdioxydtheorie erklären sich die optischen Anomalien und ebenso, warum ein mit Salpetersäure passiviertes Chrom eine ebenso grosse negative Potentialdifferenz aufweist gegenüber einem durch einen Oxydationsprozess passivierten Chrom, wie letzteres sie gegenüber dem aktiven Chrom zeigt.

Druck von Hallberg & Büchting (Inh.: L. A. Klepzig) in Leipzig.